

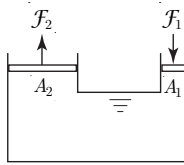
「工学初学者のための熱力学入門」 章末問題の略解

第 2 章～第 8 章の章末問題における解答を以下に示すが、それはあくまでも略解に過ぎない。例題における解答と比較すると、適用されている式あるいはその番号を明記していなかったり、式の変形やその説明を省略したりしている。したがって、略解を理解するためには、本文中のどの式が適用されているか、また問題の条件によってその式がどのように変形されているかなどを把握する必要がある。

第 2 章

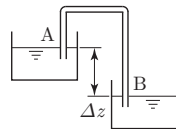
【問題 2.1】 水压机および油压机は、水や油などの液体の圧力を利用して、可動部に作用する力を増大させる装置である。

2 つの可動部をもつ密閉された容器に液体を満たし、小さい面積の可動部に小さい力を加えたとき、大きい面積の可動部に大きい力が与えられる。作動原理はパスカルの原理に基づいており、液体の一部における圧力が増加すると、それが全体に伝わり、重力を無視すると、圧力は一様となる。その結果、図に示すように、2 つの可動部の面積を A_1 および A_2 、作用する力を F_1 および F_2 とすると、 $F_2 = (A_2/A_1)F_1$ が成立する。



【問題 2.2】 サイフォンは、高低差による液体の圧力差を利用し、動力を与えることなく、液体を高所から低所へ移動させる装置である。

高所と低所を繋ぐ管を液体で満たし、高所側あるいは低



所側の管の口を閉め、液体が停止しているとき、液体の密度を ρ 、重力加速度を g 、図に示すように点 A と点 B の高低差を Δz とすると、点 B は点 A より圧力が $\rho g \Delta z$ だけ高くなる。一方、点 A および点 B ともにそれぞれ同じ高さの液面には大気圧が作用している。その結果、高所側の管の口を閉めているとき、点 A では管内の圧力の方が液面の圧力よりも低いため、管の口を開けると、液体が高所から低所に流れるようになる。また、低所側の管の口を閉めているとき、点 B では管内の圧力の方が液面の圧力よりも高いため、管の口を開けると、液体が高所から低所に流れるようになる。

なお、液体が流れると、液体と管の摩擦によって点 A から点 B に向かって圧力が低下し、点 A および点 B の管内の圧力がそれぞれの液面の圧力に等しくなるように、流れる量が決まる。よって、流れる量は Δz に依存する。

【問題 2.3】 直交座標系の軸が直方体の面に直交し、直方体の x 、 y 、および z 方向の長さをそれぞれ、 l_x 、 l_y 、および l_z とする。

例えば、1 つの分子が x 軸に直交する同一の面に x 軸方向の速度 v_x で衝突するとき、衝突の周期は

$$\Delta t = \frac{2l_x}{v_x}$$

また、1 つの分子の衝突の前後における運動量の変化は

$$\Delta p = -mv_x - mv_x = -2mv_x$$

これらより、1 つの分子によって衝突の周期当りに同一の面に作用する力の平均は

$$F_{xa} = -\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{l_x}$$

よって、 N 個の分子によって同一の面に作用する圧力は

$$P_x = \frac{NF_{xa}}{l_y l_z} = \frac{Nm v_x^2}{V}$$

y 軸および z 軸に直交する同一の面に作用する圧力も同様に求められる。

次に、式 (A.68)、式 (A.69)、理想気体の状態方程式、ならびに m 、 N 、物質質量 n 、およびモル質量 M の関係より、分子の平均速度は

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

よって、窒素および酸素の分子の平均速度は、それぞれ $v = 515.3 \text{ m/s}$ および

$v = 482.1 \text{ m/s}$ となる。

【問題 2.4】 鉛直方向の 2 地点の大気圧を P_1 および P_2 、高度を z_1 および z_2 とする。また、気温を T 、一般気体定数を \bar{R} 、重力加速度を g とすると、測高公式は

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{Mg}{\bar{R}T} (z_2 - z_1)$$

大気の密度を ρ とし、大気圧 P および高度 z の微小変化の関係 $-dP = \rho g dz$ に、 ρ およびモル質量 M によって表した理想気体の状態方程式を適用すると

$$-\frac{1}{P} dP = \frac{Mg}{\bar{R}T} dz$$

これを 2 地点の間で積分すると、測高公式が得られる。

大気を $M = 28.97 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ の水蒸気を含まない乾き空気とし、与えられた条件 $z_1 = 0 \text{ m}$ 、 $P_1 = 0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $z_2 = 3776 \text{ m}$ を測高公式に代入すると、 $P_2 = 0.06583 \times 10^6 \text{ Pa}$ が得られる。

【問題 2.5】 国際標準大気によると、0~11000 m の対流圏においては、気温は $6.5 \times 10^{-3} \text{ K/m}$ の気温減率で減少するとされている。そこで、高度 $z = 0$ における気温を T_0 、気温減率を r とすると、気温は

$$T = T_0 - rz$$

これを問題 2.4 で示した微分方程式に代入すると、

$$-\frac{1}{P} dP = \frac{Mg}{\bar{R}(T_0 - rz)} dz$$

これを 2 地点の間で積分すると、高度による気温の変化を考慮した測高公式は

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{Mg}{\bar{R}r} \ln \frac{T_0 - rz_1}{T_0 - rz_2}$$

大気をモル質量が $M = 28.97 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ の水蒸気を含まない乾き空気、 $r = 6.5 \times 10^{-3} \text{ K/m}$ とし、与えられた条件 $z_1 = 0 \text{ m}$ 、 $P_1 = 0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 、 $z_2 = 3776 \text{ m}$ を測高公式に代入すると、 $P_2 = 0.06463 \times 10^6 \text{ Pa}$ が得られる。

【問題 2.6】 各分子と同心の半径 r の球状の空間を設定し、分子間でこの空間の重なりがないものとする。また、六方最密構造のように、隣接した空間が接

し、中心間の距離が $2r$ となるものと仮定する。このとき、隣接する 4 つの空間の中心は正四面体の頂点を構成する。

図に示すように、横方向に n 個、斜め縦方向に n 個、高さ方向に n 個から成る空間の集まりを考えると、対応する平行六面体の体積は

$$V_1 = 2rn \cdot \sqrt{3}rn \cdot \frac{2\sqrt{6}}{3}rn = 4\sqrt{2}r^3n^3$$

また、そのうち球状の空間の体積は

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n^3 = \frac{4}{3}\pi r^3n^3$$

よって、平行六面体のうち球状の空間が占める割合は

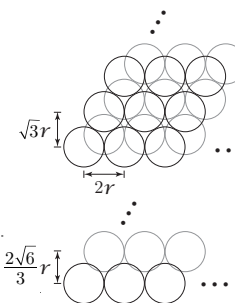
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

モル体積 \bar{v} とアボガドロ定数 N_A の関係は

$$\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\bar{v} = \frac{4}{3}\pi r^3N_A$$

よって、分子の中心間距離としての球状の空間の直径は

$$d = 2r = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}\bar{v}}{N_A}} = 13.29 \times 10^{-9} \sqrt[3]{\bar{v}}$$



【問題 2.7】 水の臨界モル体積は $\bar{v} = 0.05595 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。問題 2.6 の結果より、このモル体積に対応する分子間距離は $d = 0.5083 \times 10^{-9} \text{ m}$ となる。

また、圧力が 0.1 MPa 、温度が 373.15 K における気体としての水のモル体積は $\bar{v} = 0.03102 \text{ m}^3/\text{mol}$ である。これに対応する分子間距離は $d = 4.176 \times 10^{-9} \text{ m}$ となる。

さらに、圧力が 0.1 MPa 、温度が 298.15 K における液体としての水のモル体積は $\bar{v} = 0.01807 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。これに対応する分子間距離は $d = 0.3487 \times 10^{-9} \text{ m}$ となる。

一方、水分子は球形ではないが、酸素原子の直径が $0.28 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、水素原子の直径が $0.24 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、分子の最大幅は約 $0.38 \times 10^{-9} \text{ m}$ とされている。これより、水分子の大きさと求めた分子間距離の関係が把握できる。

【問題 2.8】 国際標準大気によると、水蒸気を含まない乾き空気を構成する主要成分のモル分率は、窒素 0.7808、酸素 0.2095、アルゴン 0.0093、二酸化炭素 0.0004 である。また、それにネオン、ヘリウム、メタン、…と続くが、モル分率はわずかである。ただし、空気中には水蒸気が含まれており、それを考慮する必要がある。

水蒸気の量は湿度および気温に関係している。例えば、Tetens の式によれば、摂氏温度を t とすると、まず気温に依存する飽和水蒸気圧は、単位を hPa として

$$e(t) = 6.1078 \times 10^{7.5t/(t+237.3)}$$

これより、気温を $t = 25.0^\circ\text{C}$ とすると、 $e(25.0) = 31.67 \text{ hPa} = 3.167 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる。また、湿度（正確には相対湿度）を 0.5 (50 %) とすると、水蒸気圧は $0.5 \times e(25.0) = 1.584 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる。その結果、水蒸気を含む湿り空気の圧力を $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ とすると、ドルトンの法則により、水蒸気のモル分率は $1.584 \times 10^3 / (0.1 \times 10^6) = 0.0158$ となる。

水蒸気を除く成分のモル分率を比例配分すると、水蒸気を含む湿り空気を構成する主要成分のモル分率は、窒素 0.7685、酸素 0.2062、水 0.0158、アルゴン 0.0091、二酸化炭素 0.0004 となる。

窒素および酸素の密度は例題 2.3 の結果を利用する。同様に、水、アルゴン、および二酸化炭素の密度は、それぞれ 0.7270, 1.612, および 1.775 kg/m^3 となる。その結果、例題 2.4 と同様に、湿り空気の平均密度は $\rho_a = 1.165 \text{ kg/m}^3$ となる。

【問題 2.9】 気象庁の気象情報によれば、例えば大阪市の 2024 年において、年最高気温と年最低気温はそれぞれ 38.3°C (8 月 4 日) および 0.1°C (1 月 25 日) である。また、月平均気圧の最低値は 997.8 hPa (8 月) および最高値は 1012.1 hPa (2 月) である。

例題 2.3 における密度の式によれば、密度は圧力に比例し、温度に反比例する。例題 2.8 で求めた気温 298.15 K および気圧 $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ における水蒸気を含む湿り空気の密度 1.165 kg/m^3 を基準にすると、最小および最大の密度はそれぞれ 1.113 および 1.287 kg/m^3 となり、その差は基準値の 14.94 % になる。

【問題 2.10】 B.3.1 項あるいは B.3.2 項の主プログラムにおいて、臨界圧力

および臨界温度として水の値を窒素の値に変更し、圧力および温度の値を入力して計算を行うと、ファンデルワールス気体としての窒素のモル体積は $\bar{v} = 0.9763 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

一方、理想気体としての窒素のモル体積は

$$\bar{v}^* = \frac{\bar{R}T}{P} = 0.9915 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

【問題 2.11】 例題 2.5 の結果より、臨界圧力および臨界温度については、ファンデルワールスの状態方程式による値が一致するように、定数 a および b によって調整されている。それに加えて、臨界モル体積についても一致させるためには、 \bar{R} は一般気体定数であるが、それによって調整するしかない。

例題 2.5 の結果より、臨界モル体積についても一致させるための \bar{R} は

$$\bar{R} = \frac{8P_{\text{cr}}\bar{v}_{\text{cr}}}{3T_{\text{cr}}}$$

これに従えば、定数 a および b は

$$a = 3P_{\text{cr}}\bar{v}_{\text{cr}}^2, \quad b = \frac{\bar{v}_{\text{cr}}}{3}$$

これらをファンデルワールスの状態方程式に代入すると

$$\left(P + \frac{3P_{\text{cr}}\bar{v}_{\text{cr}}^2}{\bar{v}^2}\right)\left(\bar{v} - \frac{\bar{v}_{\text{cr}}}{3}\right) = \frac{8P_{\text{cr}}\bar{v}_{\text{cr}}}{3T_{\text{cr}}}T$$

圧力 P 、温度 T 、およびモル体積 \bar{v} を、それぞれ換算圧力 P_r 、換算温度 T_r 、および換算モル体積 \bar{v}_r に変えると

$$\left(P_r + \frac{3}{\bar{v}_r}\right)\left(\bar{v}_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

これによって臨界点に近い点での近似精度は向上すると考えられるが、一般気体定数 \bar{R} を変更しているため、理想気体に近づくと、近似精度が低下すると考えられる。

【問題 2.12】 1 つ目の方法における定数 a および b は

$$a = \frac{27\bar{R}^2}{64} \left(\sum_{i=1}^q y_i \frac{T_{\text{cri}i}}{\sqrt{P_{\text{cri}i}}} \right)^2, \quad b = \frac{\bar{R}}{8} \left(\sum_{i=1}^q y_i \frac{T_{\text{cri}i}}{P_{\text{cri}i}} \right)$$

一方、2つ目の方法における a および b は

$$a = \frac{27\bar{R}^2}{64} \frac{\left(\sum_{i=1}^q y_i T_{\text{cri}}\right)^2}{\sum_{i=1}^q y_i P_{\text{cri}}}, \quad b = \frac{\bar{R}}{8} \frac{\sum_{i=1}^q y_i T_{\text{cri}}}{\sum_{i=1}^q y_i P_{\text{cri}}}$$

b については、1つ目の方法では臨界温度と臨界圧力の比の平均が算出されるのに対して、2つ目の方法では臨界温度の平均と臨界圧力の平均の比が算出される。 a についても、類似している。

空気における a および b の値は、1つ目の方法では $a = 0.1371 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$ および $b = 0.3720 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、2つ目の方法では $a = 0.1361 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$ および $b = 0.3671 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

【問題 2.13】 B.3.1 項あるいは B.3.2 項の主プログラムにおいて、定数 a および b の値を設定できるようにプログラムを変更し、計算を行う。空気のモル体積は、1つ目の方法では $\bar{v} = 0.9746 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、2つ目の方法では $\bar{v} = 0.9745 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

一方、理想混合気体としての空気のモル体積は

$$\bar{v}^* = \frac{\bar{R}T}{P} = 0.9915 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

第 3 章

【問題 3.1】 変化前のモル体積は

$$\bar{v}_1 = \frac{\bar{R}T_1}{P_1} = 33.26 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

狭義の理想気体の場合、断熱指数は

$$\gamma = \frac{\bar{c}_V + \bar{R}}{\bar{c}_V} = 1.333$$

よって、変化後の圧力およびモル体積は

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = 0.2443 \times 10^6 \text{ Pa},$$

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{-1/(\gamma-1)} = 17.02 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

また、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{c}_V(T_2 - T_1) = 2494 \text{ J/mol}$$

広義の理想気体の場合、変化後の圧力およびモル体積は

$$P_2 = P_1 e^{\left\{ \frac{1}{\bar{R}}(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1)) + \ln \frac{T_2}{T_1} \right\}} = 0.2543 \times 10^6 \text{ Pa},$$

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) / e^{\left\{ \frac{1}{\bar{R}}(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1)) + \ln \frac{T_2}{T_1} \right\}} = 16.34 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

また、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) = 2649 \text{ J/mol}$$

【問題 3.2】 問題 3.1 と同様に、変化前のモル体積は $\bar{v}_1 = 33.26 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

狭義の理想気体の場合、問題 3.1 と同様に、断熱指数は $\gamma = 1.333$ となる。

よって、変化後の温度およびモル体積は

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 475.6 \text{ K},$$

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{-1/\gamma} = 19.77 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

また、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{c}_V(T_2 - T_1) = 1886 \text{ J/mol}$$

広義の理想気体の場合、変化後の温度 T_2 に関する非線形代数方程式

$$\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R} \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = 0$$

を数値的に解くと、 $T_2 = 472.4 \text{ K}$ となる。また、変化後のモル体積は

$$\bar{v}_2 = \frac{\bar{R}T_2}{P_2} = 19.64 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

さらに、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) = 1907 \text{ J/mol}$$

【問題 3.3】 等容変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

また、断熱変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = \frac{T_3}{T_2} \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

これらより

$$\frac{P_3}{P_1} = \frac{T_3}{T_1} \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}$$

一方、ポリトロプ変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\frac{P_3}{P_1} = \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\zeta/(\zeta-1)} = \frac{T_3}{T_1} \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{1/(\zeta-1)}$$

よって、両式の右辺を等しいものとし、 ζ について解くと

$$\zeta = \frac{(\gamma-1)\ln(T_3/T_1)}{\ln(T_3/T_2)} + 1$$

【問題 3.4】 等容変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

また、断熱変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\frac{P_3}{P_2} = e^{\left(\frac{1}{n\bar{R}} \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T} dT + \ln \frac{T_3}{T_2}\right)}$$

これらより

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_3}{P_1} &= \ln \frac{T_2}{T_1} + \left(\frac{1}{n\bar{R}} \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T} dT + \ln \frac{T_3}{T_2}\right) \\ &= \ln \frac{T_3}{T_1} + \frac{1}{n\bar{R}} \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T} dT \end{aligned}$$

一方、ポリトロプ変化においては、温度と圧力の変化の関係は

$$\ln \frac{P_3}{P_1} = \ln \frac{T_3}{T_1} + \frac{1}{\zeta-1} \ln \frac{T_3}{T_1}$$

よって、両式の右辺を等しいものとし、 ζ について解くと

$$\zeta = \frac{n\bar{R}\ln(T_3/T_1)}{\int_{T_2}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T} dT} + 1$$

これは、問題 3.3 における ζ の拡張になっている。

【問題 3.5】 等温変化の条件より

$$T_2 = T_1, \quad P_2 V_2 = P_1 V_1$$

広義および狭義の理想気体において、内部エネルギー変化および仕事は

$$U_2 - U_1 = 0,$$

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_1 V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

また、熱は

$$Q_{12} = -W_{12} = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$$

【問題 3.6】 変化前のモル体積は

$$\bar{v}_1 = \frac{\bar{R}T_1}{P_1} = 13.86 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

広義および狭義の理想気体において、変化後のモル体積は

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 \frac{P_1}{P_2} = 10.39 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

また、モル内部エネルギー変化、ならびに単位物質質量当りの仕事および熱は

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = 0.0 \text{ J/mol}, \quad \frac{W_{12}}{n} = P_1 \bar{v}_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = 1196 \text{ J/mol},$$

$$\frac{Q_{12}}{n} = -P_1 \bar{v}_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = -1196 \text{ J/mol}$$

【問題 3.7】 等圧変化の条件より

$$P_2 = P_1, \quad \frac{T_2}{V_2} = \frac{T_1}{V_1}$$

広義の理想気体において、内部エネルギー変化および仕事は

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT, \quad W_{12} = -P_1(V_2 - V_1) = -n\bar{R}(T_2 - T_1)$$

また、熱は

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT + n\bar{R}(T_2 - T_1)$$

狭義の理想気体において、内部エネルギー変化、ならびに仕事および熱は

$$U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1), \quad W_{12} = -P_1(V_2 - V_1) = -n\bar{R}(T_2 - T_1), \\ Q_{12} = (C_V + n\bar{R})(T_2 - T_1)$$

【問題 3.8】 問題 3.6 と同様に、変化前のモル体積は $\bar{v}_1 = 13.86 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

広義および狭義の理想気体において、変化後のモル体積は

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 \frac{T_2}{T_1} = 16.63 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

広義の理想気体において、モル内部エネルギー変化、ならびに単位物質質量当りの仕事および熱は

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) = 2752 \text{ J/mol}, \\ \frac{W_{12}}{n} = -\bar{R}(T_2 - T_1) = -831.4 \text{ J/mol}, \\ \frac{Q_{12}}{n} = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R}(T_2 - T_1) = 3583 \text{ J/mol}$$

狭義の理想気体において、モル内部エネルギー変化、ならびに単位物質質量当りの仕事および熱は

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{c}_V(T_2 - T_1) = 2494 \text{ J/mol}, \\ \frac{W_{12}}{n} = -\bar{R}(T_2 - T_1) = -831.4 \text{ J/mol}, \\ \frac{Q_{12}}{n} = (\bar{c}_V + \bar{R})(T_2 - T_1) = 3326 \text{ J/mol}$$

第 4 章

【問題 4.1】 ケルビンによる表現が正しくないものと仮定し、図 4.5(a) に示すように、高温熱源の熱をすべて仕事に変換することができ、 $Q_{\text{H}}^{\text{I}} > Q_{\text{H}}^{\text{R}}$ および $W^{\text{I}} > W^{\text{R}}$ とする。

それぞれ図 4.4(a) および (b) に示す不可逆のカルノーサイクルおよび可逆の逆カルノーサイクルの組合せによって図 4.5(a) の熱機関を構成するために、

$Q_{\text{L}}^{\text{I}} = Q_{\text{L}}^{\text{R}}$ とする。このとき、不可逆のカルノーサイクルおよび可逆のカルノーサイクルの効率の関係は

$$\eta^{\text{I}} = \frac{W^{\text{I}}}{W^{\text{I}} + Q_{\text{L}}^{\text{I}}} > \frac{W^{\text{R}}}{W^{\text{R}} + Q_{\text{L}}^{\text{R}}} = \eta^{\text{R}}$$

となり、カルノーの定理が成立しなくなる。

したがって、カルノーの定理が成立すれば、ケルビンによる表現が正しいと言える。

【問題 4.2】 クラウジウスによる表現が正しくないものと仮定し、図 4.5(b) に示すように、低温熱源の熱をすべて高温熱源の熱に変換することができ、 $Q_{\text{L}}^{\text{R}} > Q_{\text{L}}^{\text{I}}$ および $Q_{\text{H}}^{\text{R}} > Q_{\text{H}}^{\text{I}}$ とする。

それぞれ図 4.4(a) および (b) に示す不可逆のカルノーサイクルおよび可逆の逆カルノーサイクルの組合せによって図 4.5(b) の熱ポンプを構成するために、 $W^{\text{I}} = W^{\text{R}}$ とする。このとき、不可逆のカルノーサイクルおよび可逆のカルノーサイクルの効率の関係は、問題 4.1 の略解における式に示すように $\eta^{\text{I}} > \eta^{\text{R}}$ となり、カルノーの定理が成立しなくなる。

したがって、カルノーの定理が成立すれば、クラウジウスによる表現が正しいと言える。

【問題 4.3】 等温変化の条件より、広義および狭義の理想気体において、エントロピー変化は

$$S_2 - S_1 = -n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

一方、問題 3.5 の結果より、熱によるエントロピー変化は

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = -\frac{P_1 V_1}{T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} = -n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = n\bar{R} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

よって、エントロピー発生は

$$S^{\text{gen}} = S_2 - S_1 - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = 0$$

問題 3.6 の条件下では、狭義および広義の理想気体において、モルエントロピー変化は

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = -\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = -2.392 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

【問題 4.4】 等圧変化の条件より、広義の理想気体において、エントロピー変化は

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + n\bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

また、狭義の理想気体において、エントロピー変化は

$$S_2 - S_1 = (C_V + n\bar{R}) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

一方、問題 3.7 の結果より、広義の理想気体において、熱によるエントロピー変化は

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T) + n\bar{R}}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT + n\bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

よって、エントロピー発生は

$$S^{\text{gen}} = S_2 - S_1 - \int_{T_1}^{T_2} \frac{d'Q}{T} = 0$$

問題 3.8 の条件下では、広義の理想気体において、モルエントロピー変化は

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = 6.529 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

また、狭義の理想気体において、モルエントロピー変化は

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{c}_V + \bar{R}) \ln \frac{T_2}{T_1} = 6.063 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

【問題 4.5】 物質量は

$$n = \frac{P_1 V}{\bar{R} T_1} = 0.3007 \text{ mol}$$

広義および狭義の理想気体において、内部エネルギー変化は零であるため、膨張後の温度および圧力は

$$T_2 = T_1 = 400.0 \text{ K}, \quad P_2 = \frac{V_1}{V_2} P_1 = 0.05 \times 10^6 \text{ Pa}$$

また、エントロピー変化は

$$S_2 - S_1 = -n\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = 1.733 \text{ J/K}$$

【問題 4.6】 混合前において、物質量は

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{\bar{R} T_1} = 0.3007 \text{ mol}, \quad n_2 = \frac{P_2 V_2}{\bar{R} T_2} = 0.1504 \text{ mol}$$

広義の理想気体において、内部エネルギー変化は零であるため、非線形代数方程式

$$U_3 - U_1 - U_2 = (n_1 + n_2)(\bar{u}_{\text{ap}}(T_3) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}})) - n_1(\bar{u}_{\text{ap}}(T_1) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}})) - n_2(\bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}})) = 0$$

を数値的に解くと、混合後の温度は $T_3 = 540.4 \text{ K}$ となる。また、混合後の圧力は

$$P_3 = \frac{(n_1 + n_2)\bar{R}T_3}{V_3} = 0.1013 \times 10^6 \text{ Pa}$$

さらに、エントロピー変化は

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 - S_2 &= (n_1 + n_2) \left(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_3) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{T_3}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_3}{P_{\text{ref}}} \right) \\ &\quad - n_1 \left(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{T_1}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_1}{P_{\text{ref}}} \right) \\ &\quad - n_2 \left(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{T_2}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_{\text{ref}}} \right) \\ &= 0.9262 \text{ J/K} \end{aligned}$$

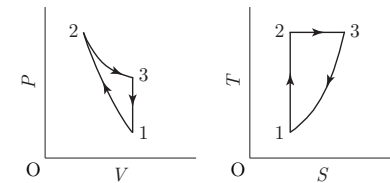
一方、狭義の理想気体において、混合後の温度および圧力は

$$T_3 = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2} = 533.4 \text{ K}, \quad P_3 = \frac{(n_1 + n_2)\bar{R}T_3}{V_3} = 0.1000 \times 10^6 \text{ Pa}$$

また、エントロピー変化は

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 - S_2 &= (n_1 + n_2) \left\{ (\bar{c}_V + \bar{R}) \ln \frac{T_3}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_3}{P_{\text{ref}}} \right\} \\ &\quad - n_1 \left\{ (\bar{c}_V + \bar{R}) \ln \frac{T_1}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_1}{P_{\text{ref}}} \right\} \\ &\quad - n_2 \left\{ (\bar{c}_V + \bar{R}) \ln \frac{T_2}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_{\text{ref}}} \right\} = 0.8507 \text{ J/K} \end{aligned}$$

【問題 4.7】 (1) P - V 線図および T - S 線図は



(2) 状態 1～4 における圧力, 温度, および体積は

$$P_1, T_1 = \frac{P_1 V_1}{n\bar{R}}, V_1$$

$$P_2 = r^\gamma P_1, T_2 = \frac{r^{(\gamma-1)} P_1 V_1}{n\bar{R}}, V_2 = \frac{V_1}{r}$$

$$P_3 = r^{(\gamma-1)} P_1, T_3 = \frac{r^{(\gamma-1)} P_1 V_1}{n\bar{R}}, V_3 = V_1$$

(3) 状態変化に作用する熱および仕事は

$$Q_{12} = 0, W_{12} = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \{r^{(\gamma-1)} - 1\}$$

$$Q_{23} = r^{(\gamma-1)} P_1 V_1 \ln r, W_{23} = -r^{(\gamma-1)} P_1 V_1 \ln r$$

$$Q_{31} = -\frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \{r^{(\gamma-1)} - 1\}, W_{31} = 0$$

(4) 状態変化に対応する内部エネルギーおよびエントロピーの変化は

$$U_2 - U_1 = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \{r^{(\gamma-1)} - 1\}, S_2 - S_1 = 0$$

$$U_3 - U_2 = 0, S_3 - S_2 = n\bar{R} \ln r$$

$$U_1 - U_3 = -\frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \{r^{(\gamma-1)} - 1\}, S_1 - S_3 = -n\bar{R} \ln r$$

(5) 熱効率は

$$\eta = \frac{-W_{23} - W_{12}}{Q_{23}} = \frac{r^{(\gamma-1)} \ln r - \{r^{(\gamma-1)} - 1\}/(\gamma - 1)}{r^{(\gamma-1)} \ln r}$$

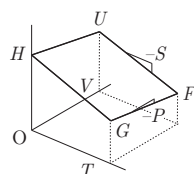
第 5 章

【問題 5.1】 ヘルムホルツ自由エネルギー F の全微分は

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

これより, F を温度 T および体積 V の関数として考えると

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$



よって

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

図に示すようにルジャンドル変換を行うと

$$U = F + TS, G = F + PV, H = F + TS + PV$$

一方, ギブズ自由エネルギー G の全微分は

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT = VdP - SdT$$

これより, G を圧力 P および温度 T の関数として考えると

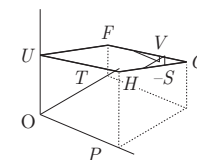
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

よって

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

図に示すようにルジャンドル変換を行うと

$$F = G - PV, H = G + TS, U = G - PV + TS$$



【問題 5.2】 問題 5.1 の略解における第 3 番目の式の第 1 式および第 2 式において, それぞれ体積 V および温度 T に関して偏微分を行うと

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right\}_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right\}_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

これらがともに連続であれば, 右辺の偏導関数は等しくなり, 式 (5.8) の第 3 式が得られる.

一方, 問題 5.1 の略解における第 7 番目の式の第 1 式および第 2 式において, それぞれ温度 T および圧力 P に関して偏微分を行うと

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right\}_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right\}_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

これらがともに連続であれば, 右辺の偏導関数は等しくなり, 式 (5.8) の第 4 式が得られる.

【問題 5.3】 圧力 P およびその温度 T に関する偏導関数を, T および体積 V によって表すと

$$P = \frac{n\bar{R}T}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{n\bar{R}}{V}$$

よって

$$-P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

したがって, 理想気体の内部エネルギー U は T のみの関数となる.

一方, エントロピー S を温度 T および圧力 P の関数と考えると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

これより, エンタルピー H の全微分は

$$dH = TdS + VdP = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} dP$$

体積 V およびその T に関する偏導関数を, T および P によって表すと

$$V = \frac{n\bar{R}T}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{n\bar{R}}{P}$$

よって

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

したがって, 理想気体の H は T のみの関数となる.

【問題 5.4】 体積 V および温度 T によって表された圧縮係数 Z およびその T に関する偏導関数を式 (A.45) に適用すると, 剰余エンタルピーは

$$H - H^* = -\frac{2an^2}{V} + \frac{bn^2\bar{R}T}{V - bn}$$

これより, エンタルピーの式 (5.55) が導出される.

一方, 同じ圧縮係数 Z およびその温度 T に関する偏導関数を式 (A.55) に適用すると, 剰余エントロピーは

$$S - S^* = n\bar{R}\ln(V - bn) - n\bar{R}\ln V^*$$

これより, エントロピーの式 (5.56) が導出される.

【問題 5.5】 等温変化の条件より

$$T_2 = T_1, \quad \left(P_2 + \frac{an^2}{V_2^2}\right)(V_2 - bn) = \left(P_1 + \frac{an^2}{V_1^2}\right)(V_1 - bn) = n\bar{R}T_1$$

内部エネルギーおよびエントロピーの変化, ならびに仕事は

$$U_2 - U_1 = -an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right), \quad S_2 - S_1 = n\bar{R}\ln\frac{V_2 - bn}{V_1 - bn},$$

$$\begin{aligned} W_{12} &= -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{n\bar{R}T_1}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}\right)dV \\ &= -n\bar{R}T_1\ln\frac{V_2 - bn}{V_1 - bn} - an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \end{aligned}$$

また, 熱は

$$Q_{12} = n\bar{R}T_1\ln\frac{V_2 - bn}{V_1 - bn}$$

【問題 5.6】 ファンデルワールスの状態方程式の定数は, $a = 0.5535$ Pa·m⁶/mol² および $b = 0.03048 \times 10^{-3}$ m³/mol となる. また, 変化前後におけるモル体積は, それぞれ $\bar{v}_1 = 0.6576 \times 10^{-3}$ m³/mol および $\bar{v}_2 = 0.2862 \times 10^{-3}$ m³/mol となる.

これより, モル内部エネルギーおよびモルエントロピーの変化は

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = -a\left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}_1}\right) = -1092 \text{ J/mol},$$

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{R}\ln\frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_1 - b} = -7.458 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

また, 単位物質質量当りの熱および仕事は

$$\frac{Q_{12}}{n} = \bar{R}T_1\ln\frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_1 - b} = -5221 \text{ J/mol},$$

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{u}_2 - \bar{u}_1 - \frac{Q_{12}}{n} = 4129 \text{ J/mol}$$

【問題 5.7】 等圧変化の条件より

$$P_2 = P_1, \quad \frac{n\bar{R}T_2}{V_2 - bn} - \frac{an^2}{V_2^2} = \frac{n\bar{R}T_1}{V_1 - bn} - \frac{an^2}{V_1^2}$$

内部エネルギーおよびエントロピーの変化, ならびに仕事は

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT - an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right),$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}dT + n\bar{R}\ln\frac{V_2 - bn}{V_1 - bn}, \quad W_{12} = -P_1(V_2 - V_1)$$

また、熱は

$$Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + P_1(V_2 - V_1)$$

【問題 5.8】 問題 5.6 と同様に、ファンデルワールスの状態方程式の定数は、 $a = 0.5535 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$ および $b = 0.03048 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ となる。また、変化前後におけるモル体積は、それぞれ $\bar{v}_1 = 0.9107 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ および $\bar{v}_2 = 1.096 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ となる。

これより、モル内部エネルギーおよびモルエントロピーの変化は

$$\begin{aligned} \bar{u}_2 - \bar{u}_1 &= \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) - a \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}_1} \right) = 2965 \text{ J/mol}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= \bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R} \ln \frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_1 - b} = 5.999 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

また、単位物質質量当りの仕事および熱は

$$\begin{aligned} \frac{W_{12}}{n} &= -P_1(\bar{v}_2 - \bar{v}_1) = -926.5 \text{ J/mol}, \\ \frac{Q_{12}}{n} &= \bar{u}_2 - \bar{u}_1 - \frac{W_{12}}{n} = 3892 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

【問題 5.9】 図 4.3(a) に示すカルノーサイクルにおいて、状態 1 から 2 および状態 3 から 4 への等温変化の条件より

$$\begin{aligned} \left(P_2 + \frac{an^2}{V_2^2} \right) (V_2 - bn) &= \left(P_1 + \frac{an^2}{V_1^2} \right) (V_1 - bn), \\ \left(P_4 + \frac{an^2}{V_4^2} \right) (V_4 - bn) &= \left(P_3 + \frac{an^2}{V_3^2} \right) (V_3 - bn) \end{aligned}$$

また、問題 5.5 の結果より、これらの等温変化において作用する熱は

$$Q_{12} = n\bar{R}T_L \ln \frac{V_2 - bn}{V_1 - bn}, \quad Q_{34} = n\bar{R}T_H \ln \frac{V_4 - bn}{V_3 - bn}$$

一方、状態 2 から 3 および状態 4 から 1 への断熱変化の条件より

$$\begin{aligned} \left(P_3 + \frac{an^2}{V_3^2} \right) &= \left(P_2 + \frac{an^2}{V_2^2} \right) \frac{T_H}{T_L} e^{\left(\frac{1}{n\bar{R}} \int_{T_L}^{T_H} \frac{C_V(T)}{T} dT \right)}, \\ \left(P_1 + \frac{an^2}{V_1^2} \right) &= \left(P_4 + \frac{an^2}{V_4^2} \right) \frac{T_L}{T_H} e^{\left(\frac{1}{n\bar{R}} \int_{T_H}^{T_L} \frac{C_V(T)}{T} dT \right)} \end{aligned}$$

また、これらより

$$\frac{P_3 + an^2/V_3^2}{P_2 + an^2/V_2^2} = \frac{P_4 + an^2/V_4^2}{P_1 + an^2/V_1^2}$$

よって、熱効率は

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{-Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{-T_L \ln \{(V_2 - bn)/(V_1 - bn)\}}{T_H \ln \{(V_4 - bn)/(V_3 - bn)\}} \\ &= 1 - \frac{-T_L \ln \{(P_1 + an^2/V_1^2)/(P_2 + an^2/V_2^2)\}}{T_H \ln \{(P_3 + an^2/V_3^2)/(P_4 + an^2/V_4^2)\}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \end{aligned}$$

【問題 5.10】 問題 5.6 と同様に、ファンデルワールスの状態方程式の定数は、 $a = 0.5535 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$ および $b = 0.03048 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ となる。また、物質質量を数値的に求めると、 $n = 24.87 \text{ mol}$ となる。

内部エネルギー変化は零であるため、非線形代数方程式

$$U_2 - U_1 = n(\bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1)) - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0$$

を数値的に解くと、膨張後の温度は $T_2 = 575.4 \text{ K}$ となる。また、膨張後の圧力は

$$P_2 = \frac{n\bar{R}T_2}{V_2 - bn} - \frac{an^2}{V_2^2} = 5.327 \times 10^6 \text{ Pa}$$

さらに、エントロピー変化は

$$S_2 - S_1 = n(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1)) + n\bar{R} \ln \frac{V_2 - bn}{V_1 - bn} = 122.4 \text{ J/K}$$

【問題 5.11】 問題 5.6 と同様に、ファンデルワールスの状態方程式の定数は、 $a = 0.5535 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$ および $b = 0.03048 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$ となる。また、混合前において、物質質量を数値的に求めると、 $n_1 = 24.87 \text{ mol}$ および $n_2 = 16.41 \text{ mol}$ となる。

内部エネルギー変化は零であるため、非線形代数方程式

$$\begin{aligned} U_3 - U_1 - U_2 &= (n_1 + n_2) \left\{ \bar{u}_{\text{ap}}(T_3) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) - a \left(\frac{1}{\bar{v}_3} - \frac{1}{\bar{v}_{\text{ref}}} \right) \right\} \\ &\quad - n_1 \left\{ \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) - a \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}_{\text{ref}}} \right) \right\} \\ &\quad - n_2 \left\{ \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) - a \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}_{\text{ref}}} \right) \right\} = 0 \end{aligned}$$

を数値的に解くと、混合後の温度は $T_3 = 679.8 \text{ K}$ となる。また、混合後の圧

力は

$$P_3 = \frac{(n_1 + n_2)\bar{R}T_3}{V_3 - b(n_1 + n_2)} - \frac{a(n_1 + n_2)^2}{V_3^2} = 10.09 \times 10^6 \text{ Pa}$$

さらに、エントロピー変化は

$$\begin{aligned} S_3 - S_1 - S_2 &= (n_1 + n_2) \left\{ \bar{s}'_{\text{ap}}(T_3) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{\bar{v}_3 - b}{\bar{v}_{\text{ref}} - b} \right\} \\ &\quad - n_1 \left\{ \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{\bar{v}_1 - b}{\bar{v}_{\text{ref}} - b} \right\} \\ &\quad - n_2 \left\{ \bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_{\text{ref}}) + \bar{R} \ln \frac{\bar{v}_2 - b}{\bar{v}_{\text{ref}} - b} \right\} = 17.49 \text{ J/K} \end{aligned}$$

第 6 章

【問題 6.1】 狭義の理想気体において、単位物質質量流量当りの熱流量およびエントロピー流量変化は

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} &= \bar{c}_P(T_2 - T_1) = 3326 \text{ W/(mol/s)}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= \bar{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 7.421 \text{ W/(mol/s} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

一方、広義の理想気体において、単位物質質量流量当りの熱流量およびエントロピー流量変化は

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}}{\dot{n}} &= \bar{h}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{h}_{\text{ap}}(T_1) = 3480 \text{ W/(mol/s)}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= \bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = 7.761 \text{ W/(mol/s} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

【問題 6.2】 狭義の理想気体において、流出口での温度および単位物質質量流量当りのエントロピー流量変化は

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 + \frac{\dot{Q}}{\dot{n}\bar{c}_P} = 520.3 \text{ K}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= \bar{c}_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 8.744 \text{ W/(mol/s} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

一方、広義の理想気体において、非線形代数方程式

$$\bar{h}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{h}_{\text{ap}}(T_1) = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}}$$

を数値的に解くと、流出口での温度は $T_2 = 514.7 \text{ K}$ となる。また、単位物質質量流量当りのエントロピー流量変化は

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1) + \bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = 8.786 \text{ W/(mol/s} \cdot \text{K)}$$

【問題 6.3】 式 (6.14) および式 (6.17) の第 1 式より

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{\dot{n}\bar{R}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_P(T)}{T} dT = \frac{\gamma'}{\gamma' - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

これを γ' について解くと

$$\gamma' = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_P(T)}{T} dT}{\int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_V(T)}{T} dT}$$

この γ' は狭義の理想気体の場合に式 (5.36) を流量によって表したものの γ に一致するため、それを拡張したものになっている。

このように γ' を定義すると、式 (6.15) および式 (6.17) の第 2 式より得られる

$$\ln \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1} = -\frac{1}{\dot{n}\bar{R}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_V(T)}{T} dT = -\frac{1}{\gamma' - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

を満たす。よって、

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\gamma' \ln \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1}$$

が得られ、式 (6.17) の第 3 式も満たす。

【問題 6.4】 式 (6.19) の第 2 式より、工業仕事の仕事率は

$$\dot{W}^T = \frac{\zeta \dot{n} \bar{R}}{\zeta - 1} (T_2 - T_1)$$

ここで、 γ'' を次式のように定義する。

$$\gamma'' = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_P(T) dT}{\int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT}$$

この γ'' は狭義の理想気体の場合に式 (5.36) を流量によって表したものの γ に

一致するため、それを拡張したものになっている。

このとき

$$\dot{n}\bar{R}(T_2 - T_1) = (\gamma'' - 1) \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT$$

よって、工業仕事の仕事率は

$$\dot{W}^T = \frac{\zeta(\gamma'' - 1)}{\zeta - 1} \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT$$

また、エンタルピー流量の変化および工業仕事の仕事率より、熱流量は

$$\dot{Q} = \frac{\zeta - \gamma''}{\zeta - 1} \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT$$

これらの工業仕事の仕事率および熱流量は、狭義の理想気体の場合にそれぞれ式 (6.19) の第 2 式および第 1 式に一致するため、それらを拡張したものになっている。

【問題 6.5】 等温変化の条件より

$$T_2 = T_1, \quad P_2 \dot{V}_2 = P_1 \dot{V}_1$$

広義および狭義の理想気体において、エンタルピー流量およびエントロピー流量の変化は

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = 0, \quad \dot{S}_2 - \dot{S}_1 = -\dot{n}\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = \dot{n}\bar{R} \ln \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1}$$

また、工業仕事の仕事率は

$$\dot{W}^T = \int_{P_1}^{P_2} \dot{V} dP = P_1 \dot{V}_1 \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = P_1 \dot{V}_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = -P_1 \dot{V}_1 \ln \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1}$$

さらに、熱流量は

$$\dot{Q} = -P_1 \dot{V}_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 \dot{V}_1 \ln \frac{\dot{V}_2}{\dot{V}_1}$$

【問題 6.6】 等容変化の条件より

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1, \quad \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1}$$

広義および狭義の理想気体において、エンタルピー流量およびエントロピー

流量の変化、ならびに工業仕事の仕事率は

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_P(T) dT, \quad \dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_V(T)}{T} dT,$$

$$\dot{W}^T = (P_2 - P_1) \dot{V}_1$$

また、熱流量は

$$\dot{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT$$

狭義の理想気体において、エンタルピー流量およびエントロピー流量の変化、ならびに工業仕事の仕事率および熱流量は

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = \dot{C}_P(T_2 - T_1), \quad \dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \dot{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\dot{W}^T = (P_2 - P_1) \dot{V}_1, \quad \dot{Q} = \dot{C}_V(T_2 - T_1)$$

【問題 6.7】 等温変化の条件より

$$T_2 = T_1, \quad \left(P_2 + \frac{a\dot{n}^2}{\dot{V}_2^2} \right) (\dot{V}_2 - b\dot{n}) = \left(P_1 + \frac{a\dot{n}^2}{\dot{V}_1^2} \right) (\dot{V}_1 - b\dot{n}) = \dot{n}\bar{R}T_1$$

エンタルピー流量およびエントロピー流量の変化、ならびに工業仕事の仕事率は

$$\dot{H}_2 - \dot{H}_1 = -2a\dot{n}^2 \left(\frac{1}{\dot{V}_2} - \frac{1}{\dot{V}_1} \right) + b\dot{n}^2 \bar{R}T_1 \left(\frac{1}{\dot{V}_2 - b\dot{n}} - \frac{1}{\dot{V}_1 - b\dot{n}} \right),$$

$$\dot{S}_2 - \dot{S}_1 = \dot{n}\bar{R} \ln \frac{\dot{V}_2 - b\dot{n}}{\dot{V}_1 - b\dot{n}},$$

$$\begin{aligned} \dot{W}^T = & - \int_{\dot{V}_1}^{\dot{V}_2} P d\dot{V} - (P_1 \dot{V}_1 - P_2 \dot{V}_2) = -\dot{n}\bar{R}T_1 \ln \frac{\dot{V}_2 - b\dot{n}}{\dot{V}_1 - b\dot{n}} \\ & - 2a\dot{n}^2 \left(\frac{1}{\dot{V}_2} - \frac{1}{\dot{V}_1} \right) + b\dot{n}^2 \bar{R}T_1 \left(\frac{1}{\dot{V}_2 - b\dot{n}} - \frac{1}{\dot{V}_1 - b\dot{n}} \right) \end{aligned}$$

また、熱流量は

$$\dot{Q} = \dot{n}\bar{R}T_1 \ln \frac{\dot{V}_2 - b\dot{n}}{\dot{V}_1 - b\dot{n}}$$

【問題 6.8】 等容変化の条件より

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1, \quad P_2 + \frac{a\dot{n}^2}{\dot{V}_2^2} = \left(P_1 + \frac{a\dot{n}^2}{\dot{V}_1^2} \right) \frac{T_2}{T_1}$$

エンタルピー流量およびエントロピー流量の変化, ならびに工業仕事の仕事率は

$$\begin{aligned}\dot{H}_2 - \dot{H}_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_P(T) dT + \frac{b\dot{n}^2 \bar{R}}{\dot{V}_1 - b\dot{n}} (T_2 - T_1), \\ \dot{S}_2 - \dot{S}_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\dot{C}_V(T)}{T} dT, \quad \dot{W}^T = (P_2 - P_1) \dot{V}_1\end{aligned}$$

また, 熱流量は

$$\dot{Q} = \int_{T_1}^{T_2} \dot{C}_V(T) dT$$

第7章

【問題 7.1】 ヘルムホルツ自由エネルギー F の全微分は

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dn$$

これより, F を温度 T , 体積 V , および物質質量 n の関数として考えると

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} dn$$

よって

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \mu$$

一方, ギブズ自由エネルギー G の全微分は

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT = VdP - SdT + \mu dn$$

これより, G を圧力 P , 温度 T , および物質質量 n の関数として考えると

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} dn$$

よって

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \mu$$

【問題 7.2】 ギブズ自由エネルギー G の全微分とヘルムホルツ自由エネルギー F の全微分の関係は

$$dG = dF + d(PV) = dF + PdV + VdP$$

左辺は式 (7.6) の第 3 式および式 (7.9) の第 3 式によって表される. 一方, 右辺は式 (7.6) の第 2 式および式 (7.8) の第 3 式により

$$\begin{aligned}dF + PdV + VdP &= -SdT - PdV + \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} dn + PdV + VdP \\ &= VdP - SdT + \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} dn\end{aligned}$$

よって

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}$$

【問題 7.3】 系全体として温度および体積が一定の場合の相平衡においては, 液相および気相のヘルムホルツ自由エネルギーの和が最小に達し, 変化しない. 液相および気相のヘルムホルツ自由エネルギーの微小変化は

$$\begin{aligned}dF_f &= -S_f dT_f - P_f dV_f + \mu_f dn_f, \\ dF_g &= -S_g dT_g - P_g dV_g + \mu_g dn_g\end{aligned}$$

上記の条件および系全体の物質質量が変化しないという条件より

$$dF = dF_f + dF_g = 0, \quad dT_f = dT_g = 0, \quad dV_f + dV_g = 0, \quad dn_f + dn_g = 0$$

よって

$$dF = -(P_f - P_g) dV_f + (\mu_f - \mu_g) dn_f = 0$$

その結果, 相平衡条件は

$$P_f = P_g, \quad \mu_f = \mu_g$$

一方, 系全体として圧力および温度が一定の場合の相平衡においては, 液相および気相のギブズ自由エネルギーの和が最小に達し, 変化しない. 液相および気相のギブズ自由エネルギーの微小変化は

$$\begin{aligned}dG_f &= V_f dP_f - S_f dT_f + \mu_f dn_f, \\ dG_g &= V_g dP_g - S_g dT_g + \mu_g dn_g\end{aligned}$$

上記の条件および系全体の物質質量が変化しないという条件より

$$dG = dG_f + dG_g = 0, \quad dP_f = dP_g = 0, \quad dT_f = dT_g = 0, \quad dn_f + dn_g = 0$$

よって

$$dG = (\mu_f - \mu_g) dn_f = 0$$

その結果、相平衡条件は

$$\mu_f = \mu_g$$

【問題 7.4】 空気中の水蒸気の圧力を P_w 、飽和水蒸気圧を P_{ws} とすると、相対湿度は

$$\phi = \frac{P_w}{P_{ws}}$$

式 (7.39) に従い、 P_{ws} を気温 T の関数として

$$P_{ws} = e^{\left(-\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{RT} + C\right)}$$

とすると

$$\phi = \frac{P_w}{e^{\left\{-\frac{(\bar{h}_g - \bar{h}_f)/RT + C\right\}}}$$

また、水蒸気が凝縮しないためには、 $\phi \leq 1$ より

$$T \geq -\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{\bar{R}(\ln P_w - C)}$$

気象庁の気象情報によれば、例えば大阪市の 2025 年 10 月 23 日 12 時において、蒸気圧が 10.6 hPa、気温が 21.3 °C、湿度が 42 %、露点が 7.9 °C となっている。

上記の関係式に、例題 7.4 に示した値を適用し、水蒸気の圧力 $P_w = 1.06 \times 10^3$ Pa および気温 $T = 294.45$ K を代入すると、飽和水蒸気圧は $P_{ws} = 2.484 \times 10^3$ Pa、相対湿度は $\phi = 0.4267$ (42.67 %) となる。また、露点と呼ばれる $\phi = 1$ となるような気温は $T = 281.1$ K (7.95 °C) となる。よって、概ね関係式が成立している。

【問題 7.5】 絶対湿度として容積絶対湿度および重量絶対湿度が使用されるが、ここでは後者を適用する。湿り空気と呼ばれる水蒸気を含む空気の質量を m 、乾き空気と呼ばれる水蒸気を含まない空気の質量を m_a 、湿り空気中の水蒸気の質量を m_w とすると、絶対湿度は

$$\psi = \frac{m_w}{m_a} = \frac{m_w}{m - m_w}$$

湿り空気を乾き空気および水蒸気から成る理想混合気体とし、それぞれの圧力を P_a および P_w 、それぞれのモル質量を M_a および M_w とすると、各成分の

状態方程式は

$$P_a V = \frac{m_a}{M_a} \bar{R} T, \quad P_w V = \frac{m_w}{M_w} \bar{R} T$$

また、全圧を P とすると、ダルトンの法則により

$$P = P_w + P_a$$

よって、絶対湿度を水蒸気の圧力 P_w 、あるいは相対湿度 ϕ および飽和水蒸気圧 P_{ws} によって表すと

$$\psi = \frac{M_w}{M_a} \frac{P_w}{P - P_w} = \frac{M_w}{M_a} \frac{\phi P_{ws}}{P - \phi P_{ws}}$$

気象庁の気象情報によれば、例えば大阪市の 2025 年 10 月 23 日 12 時において、問題 7.4 に示した値の他に、大気圧が 1014.4 hPa となっている。

上記の関係式に、乾き空気および水蒸気のモル質量としてそれぞれ $M_a = 28.97 \times 10^{-3}$ kg/mol および $M_w = 18.02 \times 10^{-3}$ kg/mol を適用し、全圧 $P = 101.4 \times 10^3$ Pa、水蒸気の圧力 $P_w = 1.06 \times 10^3$ Pa を代入すると、絶対湿度は $\psi = 0.006571$ (0.6571 %) となる。

【問題 7.6】 気体と液体のモルエンタルピーの差は

$$\begin{aligned} \bar{h}_g(T_{fg}) - \bar{h}_f(P_{fg}, T_{fg}) &= (\bar{c}_{Pg} - \bar{c}_f)T_{fg} - (\bar{c}_{Pg} - \bar{c}_f)T_{ref} \\ &\quad + \bar{h}_g(T_{ref}) - \bar{u}_f(T_{ref}) - P_{fg}\bar{v}_f \end{aligned}$$

ここで、液体のモル体積 \bar{v}_f は十分に小さく、 $P_{fg}\bar{v}_f$ が無視できるものと仮定し、上式を式 (7.38) に代入して積分を行うと

$$\ln P_{fg} = \frac{\bar{c}_{Pg} - \bar{c}_f}{\bar{R}} \ln T_{fg} + \frac{(\bar{c}_{Pg} - \bar{c}_f)T_{ref} - \bar{h}_g(T_{ref}) + \bar{u}_f(T_{ref})}{\bar{R}T_{fg}} + C'$$

ここで、 C' は積分定数である。

例題 7.3 および例題 7.4 において適用した条件より、積分定数の値は $C' = 59.693$ となる。これを上記の関係式に適用し、飽和温度 $T_{fg} = 298.15$ K および 373.15 K を代入すると、飽和圧力はそれぞれ $P_{fg} = 0.003165 \times 10^6$ Pa および 0.09963×10^6 Pa となる。

【問題 7.7】 等容変化の条件より

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

また、等容変化後の相平衡の条件より

$$P_2 = e^{\left(-\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{\bar{R}T_2} + C\right)}$$

例題 7.6 において求め直した積分定数 C の値を適用し、これらの条件より P_2 を消去することによって得られる非線形代数方程式を数値的に解くと、 $T_2 = 364.9$ K となる。また、 $P_2 = 0.07297 \times 10^6$ Pa となる。

狭義の理想気体において、単位物質質量当りの熱は

$$\frac{Q_{12}}{n} = \bar{c}_V(T_2 - T_1) = -3370 \text{ J/mol}$$

一方、広義の理想気体において、単位物質質量当りの熱は

$$\frac{Q_{12}}{n} = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) = -3557 \text{ J/mol}$$

【問題 7.8】 断熱変化後の相平衡の条件より

$$P_2 = e^{\left(-\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{\bar{R}T_2} + C\right)}$$

狭義の理想気体において、断熱変化の条件より

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

例題 7.6 において求め直した積分定数 C の値を適用し、これらの条件より P_2 を消去することによって得られる非線形代数方程式を数値的に解くと、 $T_2 = 335.1$ K となる。また、 $P_2 = 0.02016 \times 10^6$ Pa となる。さらに、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{c}_V(T_2 - T_1) = -4113 \text{ J/mol}$$

一方、広義の理想気体において、断熱変化の条件より

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{\left\{\frac{1}{\bar{R}}(\bar{s}'_{\text{ap}}(T_2) - \bar{s}'_{\text{ap}}(T_1)) + \ln \frac{T_2}{T_1}\right\}}$$

同様に、非線形代数方程式を数値的に解くと、 $T_2 = 333.5$ K となる。また、 $P_2 = 0.01870 \times 10^6$ Pa となる。さらに、単位物質質量当りの仕事は

$$\frac{W_{12}}{n} = \bar{u}_{\text{ap}}(T_2) - \bar{u}_{\text{ap}}(T_1) = -4356 \text{ J/mol}$$

【問題 7.9】 例題 7.6 において求め直した積分定数 C の値を適用すると、等圧

等温変化前の圧力およびモル体積は

$$P_1 = e^{\left(-\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{\bar{R}T_1} + C\right)} = 0.1007 \times 10^6 \text{ Pa}, \quad \bar{v}_1 = \frac{\bar{R}T_1}{P_1} = 0.03080 \text{ m}^3/\text{mol}$$

例題 7.3, 例題 7.5, および例題 7.6 と同様に液体と気体の水について条件を設定すると、等圧等温変化後のモル体積および乾き度は

$$\bar{v}_2 = \bar{v}_1 - \frac{W_{12}}{nP_1} = 0.01094 \text{ m}^3/\text{mol}, \quad x = \frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_f}{\bar{v}_1 - \bar{v}_f} = 0.3550$$

また、モル内部エネルギーおよびモルエントロピーの変化は

$$\begin{aligned} \bar{u}_2 - \bar{u}_1 &= (1-x)\{\bar{c}_f(T_1 - T_{\text{ref}}) + \bar{u}_f(T_{\text{ref}})\} \\ &\quad + (x-1)\{\bar{c}_{Vg}(T_1 - T_{\text{ref}}) + \bar{u}_g(T_{\text{ref}})\} = -24350 \text{ J/mol}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= (1-x)\left(\bar{c}_f \ln \frac{T_1}{T_{\text{ref}}} + \bar{s}_f(T_{\text{ref}})\right) \\ &\quad + (x-1)\left(\bar{c}_{Pg} \ln \frac{T_1}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_1}{P_{\text{ref}}} + \bar{s}_g(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})\right) \\ &= -70.54 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

さらに、単位物質質量当りの熱は

$$\frac{Q_{12}}{n} = \bar{u}_2 - \bar{u}_1 - \frac{W_{12}}{n} = -26350 \text{ J/mol}$$

【問題 7.10】 問題 7.9 と同様に、断熱変化前の圧力およびモル体積は、それぞれ $P_1 = 0.1007 \times 10^6$ Pa および $\bar{v}_1 = 0.03080 \text{ m}^3/\text{mol}$ となる。

一方、断熱変化後の相平衡および断熱変化の条件より

$$\begin{aligned} P_2 &= e^{\left(-\frac{\bar{h}_g - \bar{h}_f}{\bar{R}T_2} + C\right)}, \\ \bar{u}_2 - \bar{u}_1 &= (1-x)\{\bar{c}_f(T_2 - T_{\text{ref}}) + \bar{u}_f(T_{\text{ref}})\} + x\{\bar{c}_{Vg}(T_2 - T_{\text{ref}}) + \bar{u}_g(T_{\text{ref}})\} \\ &\quad - \{\bar{c}_{Vg}(T_1 - T_{\text{ref}}) + \bar{u}_g(T_{\text{ref}})\} = \frac{W_{12}}{n}, \\ \bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= (1-x)\left(\bar{c}_f \ln \frac{T_2}{T_{\text{ref}}} + \bar{s}_f(T_{\text{ref}})\right) \\ &\quad + x\left(\bar{c}_{Pg} \ln \frac{T_2}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_{\text{ref}}} + \bar{s}_g(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})\right) \\ &\quad - \left(\bar{c}_{Pg} \ln \frac{T_1}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P_1}{P_{\text{ref}}} + \bar{s}_g(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})\right) = 0 \end{aligned}$$

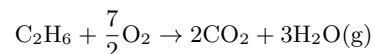
例題 7.6 において求め直した積分定数 C の値を適用し、例題 7.3, 例題 7.5, および例題 7.6 と同様に液体と気体の水について条件を設定する。上記の条件よ

り P_2 および x を消去することによって得られる非線形代数方程式を数値的に解くと、 $T_2 = 335.2 \text{ K}$ となる。また、 $P_2 = 0.02019 \times 10^6 \text{ Pa}$ および $x = 0.9230$ となる。さらに、断熱変化後のモル体積は

$$\bar{v}_2 = (1-x)\bar{v}_f + x\frac{\bar{R}T_2}{P_2} = 0.1274 \text{ m}^3/\text{mol}$$

第 8 章

【問題 8.1】 エタンの燃焼における化学反応式は



標準状態におけるエタンのモルエンタルピーは

$$\bar{h}_1 = \bar{h}_{f1}^\circ = -84.68 \text{ kJ/mol}$$

同様に、他の各成分のモルエンタルピーは

$$\bar{h}_2 = 0.0 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_3 = -393.5 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_4 = -241.8 \text{ kJ/mol}$$

よって、反応エンタルピーは

$$\Delta H = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{h}_i = -1428 \text{ kJ}$$

標準状態におけるエタンのモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_1 = \bar{h}_1 - \bar{R}T = -87.16 \text{ kJ/mol}$$

同様に、他の各成分のモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_2 = -2.479 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_3 = -396.0 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_4 = -244.3 \text{ kJ/mol}$$

よって、内部エネルギー変化は

$$\Delta U = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{u}_i = -1429 \text{ kJ}$$

標準状態におけるエタンのモルエントロピーは

$$\bar{s}_1 = \bar{s}_1^\circ = 229.6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

同様に、他の各成分のモルエントロピーは

$$\bar{s}_2 = 205.1 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, \quad \bar{s}_3 = 213.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}, \quad \bar{s}_4 = 188.8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

よって、エントロピー変化は

$$\Delta S = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{s}_i = 46.55 \text{ J/K}$$

これらより、標準状態におけるヘルムホルツ自由エネルギー変化および反応ギブズ自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -1443 \text{ kJ}, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1442 \text{ kJ}$$

【問題 8.2】 狭義の理想気体の場合、与えられた状態におけるエタンのモルエンタルピーは

$$\bar{h}_1 = \bar{h}_{f1}^\circ + \bar{c}_{P1}(T - T_{\text{ref}}) = -34.73 \text{ kJ/mol}$$

同様に、他の各成分のモルエンタルピーは

$$\bar{h}_2 = 43.70 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_3 = -349.8 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_4 = -191.9 \text{ kJ/mol}$$

よって、反応エンタルピーは

$$\Delta H = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{h}_i = -1393 \text{ kJ}$$

与えられた状態におけるエタンのモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_1 = \bar{h}_1 - \bar{R}T = -49.70 \text{ kJ/mol}$$

同様に、他の各成分のモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_2 = 28.74 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_3 = -364.8 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_4 = -206.8 \text{ kJ/mol}$$

よって、内部エネルギー変化は

$$\Delta U = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{u}_i = -1401 \text{ kJ}$$

与えられた状態におけるエタンのモルエントロピーは

$$\bar{s}_1 = \bar{s}_1^\circ + \left(\bar{c}_{P1} \ln \frac{T}{T_{\text{ref}}} - \bar{R} \ln \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = 283.6 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

同様にして、他の各成分のモルエントロピーは

$$\bar{s}_2 = 251.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad \bar{s}_3 = 260.4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad \bar{s}_4 = 242.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

よって、エントロピー変化は

$$\Delta S = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{s}_i = 84.78 \text{ J/K}$$

これらより、与えられた状態におけるヘルムホルツ自由エネルギー変化および反応ギブズ自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -1554 \text{ kJ}, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1546 \text{ kJ}$$

一方、広義の理想気体の場合、与えられた状態におけるエタンのモルエントロピーは

$$\bar{h}_1 = \bar{h}_{f1}^\circ + (\bar{h}_{\text{ap1}}(T) - \bar{h}_{\text{ap1}}(T_{\text{ref}})) = 92.55 \text{ kJ/mol}$$

同様にして、他の各成分のモルエントロピーは

$$\bar{h}_2 = 51.70 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_3 = -314.1 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{h}_4 = -179.1 \text{ kJ/mol}$$

よって、反応エンタルピーは

$$\Delta H = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{h}_i = -1439 \text{ kJ}$$

与えられた状態におけるエタンのモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_1 = \bar{h}_1 - \bar{R}T = 77.59 \text{ kJ/mol}$$

同様にして、他の各成分のモル内部エネルギーは

$$\bar{u}_2 = 36.73 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_3 = -329.0 \text{ kJ/mol}, \quad \bar{u}_4 = -194.1 \text{ kJ/mol}$$

よって、内部エネルギー変化は

$$\Delta U = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{u}_i = -1446 \text{ kJ}$$

与えられた状態におけるエタンのモルエントロピーは

$$\bar{s}_1 = \bar{s}_1^\circ + (\bar{s}_{\text{ap1}}(P, T) - \bar{s}_{\text{ap1}}(P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})) = 408.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

同様にして、他の各成分のモルエントロピーは

$$\bar{s}_2 = 259.0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad \bar{s}_3 = 297.2 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \quad \bar{s}_4 = 253.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

よって、エントロピー変化は

$$\Delta S = \sum_{i=1}^4 \nu'_i \bar{s}_i = 40.52 \text{ J/K}$$

これらより、与えられた状態におけるヘルムホルツ自由エネルギー変化および反応ギブズ自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -1519 \text{ kJ}, \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1512 \text{ kJ}$$

【問題 8.3】 化学平衡条件を化学ポテンシャル μ'_i によって表すと

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i (\mu'_i + \bar{R}T \ln y_i) = 0$$

これを变形すると

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \ln y_i^{\nu'_i} = \ln \left(\prod_{i \in \text{RUP}} y_i^{\nu'_i} \right) = - \frac{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu'_i}{\bar{R}T}$$

これより式 (8.27) が導出される。

一方、化学平衡条件を化学ポテンシャル μ''_i によって表すと

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \left(\mu''_i + \bar{R}T \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \right) = 0$$

これを变形すると

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \ln \left(\frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \right)^{\nu'_i} = \ln \left\{ \prod_{i \in \text{RUP}} \left(\frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \right)^{\nu'_i} \right\} = - \frac{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu''_i}{\bar{R}T}$$

これより式 (8.28) が導出される。

【問題 8.4】 モル分率と反応進行度の関係は

$$y_i = \begin{cases} \frac{\nu_i(1-\xi)}{\sum_{j \in \text{R}} \nu_j(1-\xi) + \sum_{j \in \text{P}} \nu_j \xi} & (i \in \text{R}) \\ \frac{\nu_i \xi}{\sum_{j \in \text{R}} \nu_j(1-\xi) + \sum_{j \in \text{P}} \nu_j \xi} & (i \in \text{P}) \end{cases}$$

これより、モル分率の積の比と反応進行度の関係は

$$\prod_{i \in \text{RUP}} y_i^{\nu'_i} = \left\{ \frac{1}{\sum_{j \in \text{R}} \nu_j(1-\xi) + \sum_{j \in \text{P}} \nu_j \xi} \right\}^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} \prod_{i \in \text{RUP}} \nu_i^{\nu'_i} \frac{\prod_{i \in \text{P}} \xi^{\nu_i}}{\prod_{i \in \text{R}} (1-\xi)^{\nu_i}}$$

また、圧力の積の比および濃度の積と反応進行度の関係は

$$\prod_{i \in \text{RUP}} \left(\frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \right)^{\nu'_i} = \left\{ \frac{P/P_{\text{ref}}}{\sum_{j \in \text{R}} \nu_j(1-\xi) + \sum_{j \in \text{P}} \nu_j \xi} \right\}^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} \prod_{i \in \text{RUP}} \nu_i^{\nu'_i} \frac{\prod_{i \in \text{P}} \xi^{\nu_i}}{\prod_{i \in \text{R}} (1-\xi)^{\nu_i}}$$

$$\prod_{i \in \text{RUP}} c_i^{\nu'_i} = \left\{ \frac{P/(\bar{R}T)}{\sum_{j \in \text{R}} \nu_j(1-\xi) + \sum_{j \in \text{P}} \nu_j \xi} \right\}^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} \prod_{i \in \text{RUP}} \nu_i^{\nu'_i} \frac{\prod_{i \in \text{P}} \xi^{\nu_i}}{\prod_{i \in \text{R}} (1-\xi)^{\nu_i}}$$

【問題 8.5】 問題 8.1 の結果より

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu'_i = \Delta G = -1442 \times 10^3 \text{ J}$$

よって、モル分率平衡定数の対数の値は

$$\ln K = \frac{-\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu'_i}{\bar{R}T} = 581.7$$

$P = P_{\text{ref}}$ より、圧平衡定数の対数の値は

$$\ln K_P = \ln K = 581.7$$

また、 $\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \neq 0$ より、濃度平衡定数の対数の値は

$$\ln K_c = \ln \left\{ \left(\frac{P_{\text{ref}}}{\bar{R}T} \right)^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} K_P \right\} = 583.5 \text{ (mol/m}^3)^{0.5}$$

【問題 8.6】 問題 8.2 の結果より、狭義の理想気体の場合には

$$\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu'_i = \Delta G = -1546 \times 10^3 \text{ J}$$

よって、モル分率平衡定数の対数の値は

$$\ln K = \frac{-\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \mu'_i}{\bar{R}T} = 103.3$$

$P \neq P_{\text{ref}}$ および $\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \neq 0$ より、圧平衡定数の対数の値は

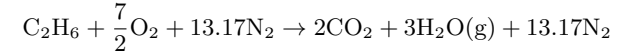
$$\ln K_P = \ln \left\{ \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right)^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} K \right\} = 103.6$$

また、 $\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i \neq 0$ より、濃度平衡定数の対数の値は

$$\ln K_c = \ln \left\{ \left(\frac{P_{\text{ref}}}{\bar{R}T} \right)^{\sum_{i \in \text{RUP}} \nu'_i} K_P \right\} = 104.6 \text{ (mol/m}^3)^{0.5}$$

同様にして、広義の理想気体の場合には、モル分率平衡定数、圧平衡定数、および濃度平衡定数の対数の値は、それぞれ $\ln K = 101.0$, $\ln K_P = 101.3$, および $\ln K_c = 102.3 \text{ (mol/m}^3)^{0.5}$ となる。

【問題 8.7】 エタンの燃焼における化学反応式は



エンタルピー変化は零であるため、非線形代数方程式

$$\Delta H = 2\bar{h}_{\text{ap}4}(T_2) + 3\bar{h}_{\text{ap}5}(T_2) + 13.17\bar{h}_{\text{ap}6}(T_2) - (\bar{h}_{\text{ap}1}(T_1) + 3.5\bar{h}_{\text{ap}2}(T_1) + 13.17\bar{h}_{\text{ap}3}(T_1)) = 0$$

を数値的に解くと、燃焼後の温度は $T_2 = 2391 \text{ K}$ となる。

また、エントロピー変化は

$$\Delta S = 2\bar{s}_{\text{ap}4}(0.1101P_1, T_2) + 3\bar{s}_{\text{ap}5}(0.1651P_1, T_2) + 13.17\bar{s}_{\text{ap}6}(0.7248P_1, T_2) - (\bar{s}_{\text{ap}1}(P_1, T_1) + 3.5\bar{s}_{\text{ap}2}(0.21P_1, T_1) + 13.17\bar{s}_{\text{ap}3}(0.79P_1, T_1)) = 1439 \text{ J/K}$$